BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 016 084.8

Anmeldetag:

30. März 2004

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Temäre fungizide Mischungen

IPC:

A 01 N, A 01 P

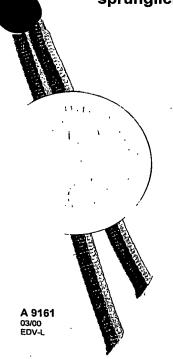
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Juni 2004

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

// intermeler



Patentansprüche

- 1. Fungizide Mischungen, enthaltend
- 5 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

und

2) ein Strobilurinderivat II, ausgewählt aus den Verbindungen Pyraclostrobin II-1

Kresoxim-Methyl II-2

Dimoxystrobin II-3

Orysastrobin II-4

Azoxystrobin II-5

Trifloxystrobin II-6 und

Fluoxastrobin II-7

und

5

10

15

20

3) einen fungiziden Wirkstoff III ausgewählt aus der Gruppe

Acylalanine, Aminderivate, Anilinopyrimidine, Antibiotika, Azole, Dicarboximide, Dithiocarbamate, Kupferfungizide, Nitrophenylderivate, Phenylpyrrole, Sulfensäurederivate, Zimtsäureamide und Analoge und Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Picobenzamid, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine, Schwefel, Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edi-

fenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Phosphorige Säure, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene und Zoxamid.

5

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen, enthaltend die Verbindung der Formeln I, II und III gemäß Anspruch 1 in einem Gewichtsverhältnis von 100:1:5 bis 1:100:20.

10

3. Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Strobilurinderivat II Pyraclostrobin II-1.

15

- 4. Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Strobilurinderivat II Kresoxim-Methyl II-2.
- 5. Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Strobilurinderivat II Dimoxystrobin II-3.
- 20 6. Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Strobilurinderivat II Orysastrobin II-4.
 - Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Strobilurinderivat II Azoxystrobin II-5.

25

8. Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Strobilurinderivat II Trifloxystrobin II-6.

- 9. Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Strobilurinderivat II Fluoxastrobin II-7.
- **35**_.
- 10. Fungizide Mischungen gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, enthaltend als fungizidem Wirkstoff III eine Verbindung aus der Gruppe Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol und Triticonazol.

- 11. Fungizide Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend als fungizidem Wirkstoff III eine Verbindung aus der Gruppe Cyprodinil, Epoxiconazol, Fluquiconazol, Metconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triticonazol, Mancozeb, Metiram, Boscalid, Dithianon, Chlorothalonil, Metrafenon, Propamocarb, Folpet und Dimethomorph.
- 12. Fungizides Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche.
- 13. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge der Verbindungen I, II und einer Verbindung III gemäß Anspruch 1 oder des Mittels gemäß Anspruch 11 behandelt.
- 15

- 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I, II und III gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
- 20 15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder das Mittel gemäß Anspruch 12 in einer Menge von 5 g/ha bis 2500 g/ha aufwendet.
- Verfahren nach Ansprüchen 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die
 Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder das Mittel gemäß Anspruch
 12 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut anwendet.
 - 17. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg.
 - 18. Verwendung der Verbindungen I, II und einer Verbindung III gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.

Ternäre fungizide Mischungen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ternäre fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
 - 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

und
2) ein Strobilurinderivat II, ausgewählt aus den Verbindungen
Pyraclostrobin II-1

Kresoxim-Methyl II-2

Dimoxystrobin II-3

Orysastrobin II-4

Azoxystrobin II-5

5 Trifloxystrobin II-6 und

Fluoxastrobin II-7

und

10

15

20

3) einen fungiziden Wirkstoff III ausgewählt aus der Gruppe

Acylalanine, Aminderivate, Anilinopyrimidine, Antibiotika, Azole, Dicarboximide, Dithiocarbamate, Kupferfungizide, Nitrophenylderivate, Phenylpyrrole, Sulfensäurederivate, Zimtsäureamide und Analoge und Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Picobenzamid, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine, Schwefel, Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat,

15

20

25

30

35

3

Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Phosphorige Säure, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene und Zoxamid.

5 in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und III mit einem fungiziden Wirkstoff III und die Verwendung der Verbindungen I und II mit III zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Die Verbindung I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

Die Strobilurinderivate II sind ebenfalls aus der Literatur bekannt (WO 96/01256; EP-A 253 213; EP-A 477 631; WO 97/15552; EP-A 382 375; EP-A 460 575; WO 97/27189). Mischungen der Strobilurinderivate II mit diversen anderen fungiziden Wirkstoffen sind ebenfalls in der Literatur beschrieben.

Mischungen von Triazolopyrimidinderivaten mit verschiedenen fungiziden Wirkstoffen werden allgemein in EP-A 988 790 vorgeschlagen. Die Verbindung I ist von der allgemeinen Offenbarung dieser Schrift umfasst, jedoch nicht explizit erwähnt. Mischungen von Triazolopyrimidinen mit zwei weiteren fungiziden Wirkstoffen werden nicht vorgeschlagen. Die ternären Mischungen sind daher neu.

Die in EP-A 988 790 beschriebenen synergistischen Mischungen von Triazolopyrimidinen werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, insbesondere Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben.

Praktische Erfahrungen in der Landwirtschaft haben gezeigt, dass der wiederholte und ausschließliche Einsatz eines Einzelwirkstoffs bei der Bekämpfung von Schadpilzen in vielen Fällen zur schnellen Selektion von solchen Pilzstämmen führt, die gegen den betreffenden Wirkstoff eine natürliche oder adaptierte Resistenz entwickelt haben. Eine wirksame Bekämpfung dieser Pilze mit dem betreffenden Wirkstoff ist dann nicht mehr möglich.

Um die Gefahr der Selektion von resistenten Pilzstämmen zu verringern, werden heutzutage zur Bekämpfung von Schadpilzen üblicherweise Mischungen verschiedener

30

4

Wirkstoffe eingesetzt. Durch Kombination von Wirkstoffen mit unterschiedlichen Wirkungsmechanismen kann der Bekämpfungserfolg über längere Zeit gesichert werden.

- Im Hinblick auf effektives Resistenzmanagement und eine wirkungsvolle Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen bei möglichst geringen Aufwandmengen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen die Schadpilze zeigen (synergistische Mischungen).
- Demgemäss wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und II und einer der Verbindungen III oder bei Anwendung der Verbindung I und II und einer der Verbindungen III nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.
 - Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Mischungen der Verbindung I mit Pyraclostrobin II-1 und einer Verbindung III. Sie sind besonders vorteilhaft zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten* geeignet.
- Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Mischungen der Verbindung I mit Kresoxim-Methyl II-2 und einer Verbindung III. Sie sind besonders vorteilhaft zur Bekämpfung von reispathogenen Schadpilzen aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten und Basidiomyceten.
- 25 Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Mischungen der Verbindung I mit Dimoxystrobin II-3 und einer Verbindung III. Sie sind besonders vorteilhaft zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten* geeignet.
 - Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Mischungen der Verbindung I mit Orysastrobin II-4 und einer Verbindung III. Sie sind besonders vorteilhaft zur Bekämpfung von reispathogenen Schadpilzen aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten und Basidiomyceten geeignet.
- Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Mischungen der Verbindung I mit Azoxystrobin II-5 und einer Verbindung III. Sie sind besonders vorteilhaft zur Bekämpfung von reispathogenen Schadpilzen aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten und Basidiomyceten geeignet.
- Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Mischungen der Verbindung I mit Trifloxystrobin II-6 und einer Verbindung III. Sie sind besonders vorteilhaft zur Be-

10

15

20

25

30

35

5

kämpfung von reispathogenen Schadpilzen aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten und Basidiomyceten geeignet.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Mischungen der Verbindung I mit Fluoxystrobin II-7 und einer Verbindung III. Sie sind besonders vorteilhaft zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten* geeignet.

Daneben sind die vorgenannten Mischungen der Verbindungen I und II und der Verbindungen III bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I, II und einer Verbindung III hervorragend wirksam gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Oomyceten und Basidiomyceten. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Bananen, Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Kartoffeln, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Tomaten, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Blumeria graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis an Äpfeln, Bipolaris- und Drechslera-Arten an Getreide, Reis und Rasen, Septoria-Arten an Weizen, Botrytis cinerea an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Mycosphaerella-Arten an Bananen, Erdnüssen und Getreide, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Pseudoperonospora-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die Verbindungen I und II und die Verbindungen III können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Als fungizider Wirkstoff III in den erfindungsgemäßen Mischungen kommen insbesondere Fungizide ausgewählt aus der folgenden Gruppe in Frage:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin,
 Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph,
 - Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
 - Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
 - Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
 - Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
 - Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Picobenzamid, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
 - Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
 - Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
 - Schwefel,

15

20

- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Phosphorige Säure, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl,
 Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
 - Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolylfluanid,
 - Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.
- Bevorzugt sind Mischungen der Verbindungen I und II mit einem Wirkstoff III ausge-40 wählt aus den voranstehend genannten Anilinopyrimidinen, Azolen, Dithiocarbamaten,

15

25

30

7

heterocyclischen Verbindungen, Sulfensäurederivaten, Zimtsäurederivaten oder den genannten sonstigen Fungiziden, insbesondere den genannten Azolen.

Besonders bevorzugt sind Mischungen der Verbindungen I und II mit einem Wirkstoff III ausgewählt aus der Gruppe Cyprodinil, Epoxiconazol, Fluquiconazol, Metconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triticonazol, Mancozeb, Metiram, Boscalid, Dithianon, Chlorothalonil, Metrafenon, Propamocarb, Folpet und Dimethomorph.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen werden den Verbindungen II und III ein weiteres Fungizid IV beigemischt. Als Komponente IV kommen die vorgenannten Wirkstoffe III in Frage.

Mischungen der Verbindungen I und II mit einer Komponente III sind bevorzugt.

Die Verbindungen I, II und III werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1:5 bis 1:100:20, vorzugsweise 20:1:1 bis 1:20:20, insbesondere 10:1:1 bis 1:10:10 angewandt.

Die Komponenten IV werden gewünschtenfalls im Verhältnis von 20:1 bis 1:20 zu den 20 Mischungen der Verbindungen I, II und III zugemischt.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Verbindungen und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 2500 g/ha, vorzugsweise 5 g/ha bis 1000 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 900 g/ha, insbesondere 20 bis 750 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 500 g/ha, insbesondere 40 bis 350 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen III liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 500 g/ha, insbesondere 40 bis 350 g/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100 kg, insbesondere 5 bis 100 g/100 kg verwendet.

Das Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen erfolgt durch die getrennte oder ge-40 meinsame Applikation der Verbindungen I und II und einer Verbindung III oder der Mi-

schungen aus den Verbindungen I, II und einer Verbindung III durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindungen I, II und III können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

10

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

15

Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,

20

Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

25

30

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

35

40

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ur-

sprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

5

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)

25 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

30

20

B) Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

C) Emulgierbare Konzentrate (EC)

35 15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D) Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzol-

sulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

5 E) Suspensionen (SC, OD)

10

15

20

30

40

- 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.
- F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)
 50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein
 gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als
 wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung
 in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
- G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP) 75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
 - 2. Produkte für die Direktapplikation
 - H) Stäube (DP)
- 5 Gew.Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.
 - Granulate (GR, FG, GG, MG)
 Gew-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.
 - J) ULV- Lösungen (UL)
- 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol
 gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder

20

30

11

Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

- Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.
 - Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.
 - Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.
- Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel werden üblicherweise zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt.
 - Die Verbindungen I und II, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.
- Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende Versuche zeigen:
- Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter

Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet:

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

10

5

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %



Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, <u>15</u>, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y/100$$

25

20

E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen (I+II) und III in den Konzentrationen a und b



- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Wirkstoffkombination (I+II) in der Konzentration a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs III in der Konzentration b

Ternäre fungizide Mischungen

Zusammenfassung

- 5 Ternäre fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
 - 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin

und

10 2) ein Strobilurinderivat II, ausgewählt aus den Verbindungen Pyraclostrobin, Kresoxim-Methyl, Dimoxystrobin, Orysastrobin, Azoxystrobin, Trifloxystrobin und Fluoxastrobin

und

einen fungiziden Wirkstoff III ausgewählt aus der Gruppe Acylalanine, Aminderivate, Anilinopyrimidine, Antibiotika, Azole, Dicarboximide, Dithiocarbamate, Kupferfungizide, Nitrophenylderivate, Phenylpyrrole, Sulfensäurederivate, Zimtsäureamide und Analoge und Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Picobenzamid, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine, Schwefel, Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Phosphorige Säure, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofosmethyl, Quintozene und Zoxamid:

25

15

20

in einer synergistisch wirksamen Menge,

30

Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und III mit einem fungiziden Wirkstoff III und die Verwendung der Verbindungen I und II mit III zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.